

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007 年 6 月 21 日 (21.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/069683 A1

(51) 国際特許分類:  
D21H 19/38 (2006.01)

都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/324934

(74) 代理人: 社本 一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2006 年 12 月 14 日 (14.12.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2005-360765  
2005 年 12 月 14 日 (14.12.2005) JP  
特願 2006-119903 2006 年 4 月 24 日 (24.04.2006) JP  
特願 2006-243453 2006 年 9 月 7 日 (07.09.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 紺屋本 博 (KOY-AMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 岡本 匡史 (OKAMOTO, Masashi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 大鷲 幸治 (OKO-MORI, Koji) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 越智 隆 (OCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒1140002 東京

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATED PRINTING PAPER

(54) 発明の名称: 印刷用塗工紙

(57) Abstract: Disclosed is a coated printing paper which provides a good printing quality, has an effect of degrading an harmful substance by exposure to light and is reduced in color deterioration. The coated printing paper comprises a base paper and a coating layer comprising a pigment, an inorganic adhesive and an organic adhesive provided on the base paper, wherein titanium oxide whose secondary particles have an average particle diameter of 300 to 2000 nm is contained in the coating layer in an amount of 1 to 30 parts by weight relative to 100 parts by weight of the pigment, and the coated printing paper has a PPS roughness of 0.5 to 5.0  $\mu$ m.

(57) 要約: 印刷用塗工紙において、印刷品質が良好であり、光が当たることによって有害物質を分解する作用を合わせ持ち、退色性を抑えた印刷用塗工紙を提供することにある。原紙上に顔料及び無機接着剤、有機接着剤を含有する塗工層を設けてなる塗工紙において、塗工層中に二次粒子の平均粒子径が 300 ~ 2000 nm の酸化チタンを顔料 100 重量部当たり 1 ~ 30 重量部含有し、塗工紙の PPS ラフネスが 0.5 ~ 5.0  $\mu$ m とする印刷用塗工紙。

WO 2007/069683 A1

## 明 細 書

### 印刷用塗工紙

### 技術分野

[0001] 本発明は、印刷品質を有し、尚かつ優れた空気清浄効果を有する印刷用塗工紙に関する。

### 背景技術

- [0002] 生活環境に対する関心の高揚に伴い、悪臭などの日常生活における有害物質の除去の要求が増えてきている中、酸化チタンが注目を集めている。酸化チタンは従来から製紙用に優れた不透明性、白色度を持つ顔料として使用されてきたが、微粒の酸化チタンは光エネルギーを利用して酸化還元反応を引き起こし、空気中の各種有害物質を分解することが知られており、この現象を活用するため紙に担持させるよう開発が進められている。例えば、水溶性高分子と酸化チタン等の光触媒作用を持つ物質を紙に内添した光触媒紙が開示されている(特許文献1参照)が、光触媒物質は光に当たることによりその触媒作用を発揮するため、紙層内部に光触媒物質を有する方法は効率的とはいいがたく、効果も充分とは言えない。また、インキ着肉性や印刷光沢度、印刷物の鮮明性などカラー印刷された際の印刷品質も十分ではない。また、酸化チタン微粉末をシリカゾル等の無機結着剤と結合させ、その周りを有機接着剤で結合させた塗料を塗工した印刷シートが開示されている(特許文献2、3参照)。しかし、酸化チタン、シリカゾル混合塗料を塗工する場合、酸化チタンおよびシリカゾルの粒子径が小さく、塗料の流動性が悪く、塗工適性に劣り、また、塗料による被覆性が不十分であり、印刷用塗工紙で重要とされる印刷光沢度や印刷面感、表面強度といった印刷品質に劣る問題があった。また、印刷用紙としては日光などの紫外線が当たる環境では、白色度の低下による退色性の問題があり、保存性に問題があった。
- [0003] このように従来の手法では、印刷品質が良好で、尚かつ優れた空気清浄効果を有し、白色度の低下が少なく、退色性を抑えた印刷用塗工紙を製造するのは困難であった。

特許文献1:特開平10-226983号公報

特許文献2:特開2000-129595号公報

特許文献3:特開平11-117196号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] この様な状況に鑑みて、本発明の課題は、印刷品質が良好であり、尚かつ光が当たることによって有害物質を分解する作用をあわせ持ち、退色性を抑えた印刷用塗工紙を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者等は、上記課題について鋭意研究した結果、原紙上に顔料及び無機接着剤、有機接着剤を含有する塗工層を設けてなる塗工紙において、塗工層中に二次粒子の平均粒子径が300～2000nmの微粒酸化チタンを顔料100重量部当たり1～30重量部含有し、塗工紙のPPSラフネスが0.5～5.0 $\mu$ mとすることにより、印刷物の印刷光沢度が高く、良好な印刷面感等を有し、尚、光が当たることによって有害物質を分解する作用を併せ持ち、白色度の低下が少なく、退色性を抑えた印刷用塗工紙を得ることができることを見出した。またさらに顔料100重量部あたり5～30重量部の有機接着剤を含有し、その有機接着剤として共重合体ラテックスを50重量%以上含有することにより、良好な印刷光沢度、印刷面感、表面強度などの印刷品質と光触媒効果をバランスよく得ることが可能となる。また、共重合体ラテックスとしては、ガラス転移温度が-20～40℃にすることが好ましい。本発明においては、光触媒の分解反応による用紙の劣化、インキ成分の分解等による印刷品質の低下をより抑制するために、酸化チタンをシリカゾルまたはアルミナゾルで、2:1～1:2の重合配合比で混合して表面処理することが好ましい。

### 発明の効果

- [0006] 本発明により、印刷光沢度、印刷面感、表面強度が良好であり、尚かつ光が当たることによって有害物質を分解する作用をあわせ持ち、退色性を抑えた印刷用塗工紙を得ることができる。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0007] 本発明においては、空気清浄効果を印刷用塗工紙に付与するため塗工液に配合する顔料の一部に二次粒子の平均粒子径が300～2000nmの光触媒性能を有する微粒酸化チタンをある特定の配合率で用いることが重要であり、好ましくは500～1500nm、更に好ましくは700～1300nmである。酸化チタン自体は粒子径によらず光触媒性能を有するものである。二次粒子の平均粒子径が300nm未満では、酸化チタンスラリーの分散性、塗料の流動性が悪いため、生産性が低下し、さらに酸化チタンの欠落による印刷品質、印刷作業性が低下する。一方、二次粒子の平均粒子径が2000nmを超える場合、塗工紙の平滑性が低下し、印刷品質が低下する。また、酸化チタンの一次粒子径は5～100nmが好ましく、より好ましくは10～50nmである。一次粒子径が5nm未満では酸化チタンスラリーの分散性、塗料の流動性が悪くなりやすく、印刷品質、印刷作業性が劣る傾向にある。また100nmを超えると表面積が小さくなるため、光触媒性能が十分でない傾向にある。
- [0008] 微粒の酸化チタンは光が当たることにより空気中の有害物質を分解する能力を持つことができる。配合率は、顔料100重量部のうち1～30重量部であり、好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～10重量部である。酸化チタンの配合率が1重量部未満の場合、光触媒の量が少なすぎて、十分な空気清浄効果が得られない。本発明では高い光触媒効果を有する微粒の酸化チタンを使用することが重要であるが、微粒の酸化チタンは非常に流動性が悪く、塗料に使用するためにスラリー化する場合、スラリー濃度が極めて低くなる。そのため、30重量部を超えて配合した場合、空気清浄効果は得られるが、塗料濃度が大幅に低下するため、一定値以上の塗工量を塗布することが困難となる上、一般的な塗工紙で塗布される塗工量と比較した場合、印刷面感、表面強度、耐チョーキング性に劣る。耐チョーキング適性とは、光照射後、塗工層表面及び原紙層が光分解され、劣化することによる粉落ちへの耐性を示すものである。本発明における酸化チタンとしては、酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、及び水酸化チタンと呼称されているチタン酸化物または水酸化物全てから製造することができる。本発明に用いる酸化チタンとしては、比表面積は10～350m<sup>2</sup>/gが好ましい。また、本発明の酸化チタンは、

酸化チタンにシリカゾル又はアルミナゾルを混合することにより、微粒酸化チタンの周囲を無機接着機能を有するシリカゾル又はアルミナゾルが被覆するため光触媒の分解反応による用紙の劣化を抑え、耐退色性が向上し、インキ成分の分解等による印刷品質の低下をより抑制できる。酸化チタンと、シリカゲル又はアルミナゾルの無機接着剤の混合比率は、重合比で5:1～1:5の範囲の程度であり、好ましくは2:1～1:2である。また、光透過性の点からシリカゾルを使用することが好ましい。なお塗工液調製時、微粒酸化チタンの周囲を効率的に被覆するために、酸化チタンとシリカまたはアルミナのコロイダル溶液を一定の割合で混合し、一定時間攪拌後、その他顔料や助剤を添加した方が好ましい。

[0009] 本発明においては、塗工液中に、顔料として、上記酸化チタンの他に、塗工紙製造において一般的に使用される軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、クレー、カオリン、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、タルク、硫酸カルシウム、通常の製紙用に用いる二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、サチンホワイト等の無機顔料や、プラスチックピグメント等の有機顔料を使用することができる。本発明において、印刷面感、白色度、インキ乾燥性向上の点から炭酸カルシウム、特にレーザー回折式の測定法で平均粒子径が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の微粒の重質炭酸カルシウムを用いる方が好ましい。配合量は、顔料100重量部に対して、炭酸カルシウムが30重量部以上が好ましく、より好ましくは50重量部以上である。

[0010] 本発明において使用する接着剤は、塗工紙用に従来から用いられている、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体ラテックス、あるいはポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成系接着剤、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパクなどのタンパク質類、酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などの澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体などの水溶性高分子接着剤等の有機接着剤の中から、1種以上を適宜選択して使用することができる。有機接

着剤は、顔料100重量部に対して、5～30重量部含有することが好ましく、より好ましくは8～25重量部、更に好ましくは8～20重量部である。30重量部を超える場合は、塗料濃度が低下し、塗工量の制御がしづらくなる、乾燥負荷が増大し、塗工速度が低下するなどといった生産性の問題、また酸化チタンが接着剤により被覆され、空気清浄効果が低下する等のデメリットが生じ好ましくない。また、5重量部未満の場合は、十分な表面強度が得られず好ましくない。さらに空気清浄効果の点で有機接着剤の配合部数は少ない方が好ましい。印刷品質、表面強度、空気清浄効果をバランスよく良好にするためには、有機接着剤として共重合体ラテックスを有機接着剤中50重量%以上が好ましく、更に好ましくは60重量%以上である。印刷用塗工紙の製造においては、一般にラテックスと澱粉が併用されることが多い。これら単体の紫外線の透過率は同等塗工量で比較した場合、ほぼ同じであるが、一方、澱粉はラテックスに比べ接着力が劣るため、同等の表面強度を得るにはラテックスに比べ、澱粉を多く配合する必要がある。有機接着剤中ラテックスの配合量が50%未満の場合、代わりに澱粉を多く配合することが必要となり、さらには総有機接着剤配合量が増加することにつながり、これによって光透過性の低下、酸化チタンが有機接着剤に被覆される等の理由で光触媒効果が低下する傾向にある。また、使用される共重合体ラテックスとしては、ガラス転移温度 $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ の共重合体ラテックスを使用することが好ましく、より好ましくは $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が $40^{\circ}\text{C}$ を超える場合、印刷に耐えうる十分な表面強度が得られない。また、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 未満の場合には、光触媒効果が十分でない傾向があり、またロールへのべたつきなどにより操作性が低下する傾向にある。粒子中に異なるガラス転移温度を持つコア-シェル型などの共重合体ラテックスについては、シェル層(表面層)のガラス転移温度が上記の温度の範囲に入ることが好ましく、さらにコア層(内層)のガラス転移温度がシェル層(表面層)より低いことが好ましい。また、共重合体ラテックスの粒子径は印刷品質、表面強度の点から $40\sim 130\text{nm}$ が好ましい。澱粉などの水溶性高分子接着剤は10重量部以下とすることが好ましい。

[0011] 本発明の塗工液には、助剤として分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を使用することができる。

- [0012] 本発明における原紙は、パルプ、填料と各種助剤からなる。パルプとしては、化学パルプ、機械パルプ、古紙パルプ等を用いることができるが、機械パルプ、機械パルプ由来の古紙パルプを多量に用いると光が当たった場合劣化して変色するため、機械パルプは全パルプの60重量%以下の含有量が好ましく、印刷品質の点からは、最も好ましいのは化学パルプ100%である。
- [0013] また、本発明においては、原紙に用いる填料として軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、無定型シリケート、無定型シリカ、酸化チタン、軽質炭酸カルシウム－シリカ複合体、合成樹脂填料等の公知の填料を使用することができ、填料の配合量は、パルプ重量に対して1～30重量%程度であり、好ましくは3～20重量%である。これら填料は、紙料スラリーの抄紙適性や強度特性を調節する目的で、単独又は2種以上を混合使用してもよい。
- [0014] また、必要に応じて通常抄紙工程で使用される薬品類、例えば紙力増強剤、サイズ剤、消泡剤、着色剤、柔軟化剤、嵩高剤(低密度化剤)などを、本発明の効果を阻害しない範囲で、紙料に添加し抄紙することができる。
- [0015] 原紙の抄紙方法については、特に限定される物ではなく、トップワイヤー等を含む長網マシン、丸網マシン、ギャップフォーマーマシンを用いて、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ抄紙方式で抄紙した原紙のいずれであってもよい。また、サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレード等を用いて、澱粉、ポリビニルアルコールなどを予備塗工した原紙等も使用可能である。塗工原紙として使用される坪量は、特に限定はなく、一般の塗工紙、塗工板紙に用いられ、通常の場合、坪量が25～200g/m<sup>2</sup>程度のものが使用され、より好ましくは50～150g/m<sup>2</sup>である。また、塗工板紙の場合、坪量が230～600g/m<sup>2</sup>程度のものが使用され、より好ましくは250～500g/m<sup>2</sup>である。
- [0016] 塗工原紙に調整された塗工液を塗工する方法としては、ブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター、カーテンコーター、サイズプレスコーター、ゲートロールコーター等を用いて、一層もしくは二層以上を原紙上に片面あるいは両面塗工する。本発明の塗工量の範囲は、特に限定されないが、印刷品質、光触媒効果、塗工適性のバランスをより良好にするために、

片面当たり $4\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $35\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。また本発明においては、塗工層に光触媒酸化チタンを配合した場合、塗工層の上層に分布した酸化チタンが光触媒効果に有効である。そのため、本発明では2層以上の塗工層を設け、その最外層に上記で規定した酸化チタンを含む塗工層を設け、その内側層に最外層とは別の調製した塗工層を設けることにより、光触媒効果を有し、更に印刷品質、表面強度等が向上した印刷用塗工紙を得ることができる。その場合、最外層に塗工する光触媒酸化チタンを配合した塗料を片面当たり $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。

- [0017] 湿潤塗工層を乾燥させる手法としては、例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ、シリンダードライヤー等の通常の方法が用いられる。
- [0018] 乾燥後、必要に応じて、後加工であるスーパーカレンダー、高温ソフトカレンダー等の仕上げ工程によって平滑性を付与することが可能であり、所望の品質の塗工紙が得られれば、いずれのカレンダー処理、あるいは未カレンダー処理でもよい。ただし、カレンダー処理により、塗工層が密な構造となり、さらに平滑性が高くなることにより、空気との接触面積が小さくなるため、塗工層に配合した光触媒と空気中の有害成分との接触確率が低下し、空気清浄効果が低下してしまう傾向にある。そのため、本発明では線圧が $250\text{kN}/\text{m}$ 以下が好ましく、 $150\text{kN}/\text{m}$ 以下の弱カレンダー処理が好ましく、更に好ましくは未カレンダー処理である。
- [0019] また、本発明においては、印刷品質が良好で、光触媒機能を有するためには、PPSラフネスを $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲とすることが重要である。使用する印刷用インキとしては、オフセット枚葉用(平版用)インキやオフセット輪転印刷用インキ、グラビア印刷用インキ等であって新聞インキ以外のものがより適している。PPSラフネスが $5.0\mu\text{m}$ を超えて数値が高い場合、平滑性が劣るため、印刷時のインキ着肉性が悪くなり、印刷面感や印刷光沢等に劣る。一方、PPSラフネスの値が低い場合、平滑性は高いが塗工層が密な構造となり、また空気との表面積が小さくなるため、塗工層に配合した



光触媒と空気中の有害成分との接触確率が低下し、空気清浄効果が低下してしまう。光触媒効果をより発揮させて印刷品質等を良好にするためには、PPSラフネスは、好ましくは1.0～4.0 $\mu$ m、より好ましくは2.0～4.0 $\mu$ mである。PPSラフネスは、カレンダー処理条件、パルプ配合、塗料配合、塗工量等により調製することができる。

## 実施例

[0020] 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、もちろんこれらの例に限定される物ではない。なお、特に断らない限り、例中の部および%は、それぞれ重量部、重量%を示す。なお、塗工液及び得られた印刷用塗工紙について以下に示す様な評価法に基づいて試験を行った。

(評価方法)

(1)酸化チタンの粒子測定:電子顕微鏡で撮影した写真より算出した。

[0021] 微粒酸化チタンスラリーを電子顕微鏡用資料台上に薄く塗布し、40℃に設定した乾燥機にて乾燥した。その後、FE-SEM(電界放射走査型電子顕微鏡/日本電子(株)製JSM-6700F)の撮影倍率10000倍にて撮影して粒子を観察して測定した。二次粒子については、100個の粒子径を計測した平均値を、二次粒子の平均粒子径とした。

(2)PPSラフネス:ISO8791/4に基づいて測定した。尚、バックング材は硬度95IRHDのハードバックング材を、クランプ圧力は1000kPaで測定した。

(3)印刷光沢度:ローランド平判印刷機(4色)にて、平判印刷用インキ(東洋インキ製造製ハイユニティL)を用いて印刷速度8000枚/時で印刷し、得られた印刷物(4色ベタ印刷部)の表面をJIS P 8142に基づいて測定した。

(4)印刷面感:ローランド平判印刷機(4色)にて、平判印刷用インキ(東洋インキ製造製ハイユニティL)を用いて印刷速度8000枚/時で印刷し、得られた印刷物のインキ着肉ムラ、印刷光沢度ムラを4段階で目視評価した。

◎:極めて良好、○:良好、△:若干劣る、×:劣る

(5)表面強度:RI-II型印刷試験機にて、東洋インキ製造製SMXタックグレード16(墨)インキを使用し、ドライピック強度を比較し、強度を4段階で目視評価した。

◎:極めて優れる、○:優れる、△:やや問題有り、×:問題有り

(6)耐チョーキング性(光照射後の粉落ち):ブラックライトで $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を5時間照射後、塗工紙表面にセロハンテープを貼付、その後、ゆっくり剥がし、セロハンテープへの付着しにくい程度を4段階で目視評価した。

◎:極めて優れる、○:優れる、△:やや問題有り、×:問題有り

(7)光触媒効果:光触媒性能評価試験法II b「ガスバッグB法」にて評価した。20時間紫外線を照射した後のアセトアルデヒド分解率(%)を測定し、分解率により4段階で評価した。

◎:極めて優れる(分解率:99%以上)、○:優れる(同:99~50%)、△:やや劣る(同:49%~10%)、×:かなり劣る(同:10%以下)

(8)退色性試験:UV照射前とUV照射(ブラックライトで $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を試料に照射)24時間経過後のISO白色度の低下率を測定して評価した。

白色度の低下率(%) = (UV照射前白色度 - UV照射後白色度) / UV照射前白色度 × 100

#### [実施例1]

##### 〈上塗り塗工液の調製〉

微粒酸化チタンスラリー(堺化学社製 CSB-M;一次粒子径20~30nm、二次粒子の平均粒子径1000nm)5部(固形分)、コロイダルシリカ(日産化学社製 スノーテックス40)8部をセリエミキサーにて1時間攪拌した。その中に、重質炭酸カルシウム(ファイマテック社製 FMT-90)60部、2級クレー(Imerys社製 KCS)35部からなる顔料に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダを添加して(対無機顔料 0.2部)セリエミキサーで分散した顔料スラリーを加え、固形分濃度71%の顔料スラリーを調整した。この様にして得た顔料スラリーに、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックスA(ガラス転移温度 $0^{\circ}\text{C}$ 、粒子径100nm)13部、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉(ペンフォード社製 PG295)5部を加え、さらに水を加えて固形分濃度63%の塗工液を得た。

##### 〈下塗り塗工液の調製〉

重質炭酸カルシウム(ファイマテック社製 FMT-90)100部からなる顔料スラリーに、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックスA6部、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉

(ペンフォード社製 PG295) 5部を加え、さらに水を加えて固形分濃度68%の塗工液を得た。

[0022] 塗工原紙は、填料として軽質炭酸カルシウムを原紙重量当たり12%含有し、製紙用パルプとして化学パルプを100%配合した坪量120g/m<sup>2</sup>の上質紙を用いた。

[0023] 上記の原紙に、以下に記す下塗り塗工液を片面当たりの塗工量が8g/m<sup>2</sup>になるように500m/分の塗工速度でブレードコーターを用いて両面塗工した。さらに上塗り塗工液を片面当たりの塗工量が8g/m<sup>2</sup>になる様に、500m/分の塗工速度でブレードコーターを用いて両面塗工を行い、塗工紙水分が5%となる様に乾燥して、印刷用塗工紙を得た。

#### [実施例2]

実施例1において、上塗り塗工液の酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイダルシリカ8部、重質炭酸カルシウム60部、2級クレー35部の代わりに、酸化チタン微粒子スラリー20部(固形分)、コロイダルシリカ32部、重質炭酸カルシウム55部、2級クレー25部と変更した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

#### [実施例3]

実施例1において、上塗り塗工液のラテックスA13部、澱粉5部の代わりに、ラテックスA9部、澱粉13部と変更した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

#### [実施例4]

実施例1において、上塗り塗工液のラテックスAをスチレン・ブタジエン共重合体ラテックスB(ガラス転移温度45℃、粒子径110nm)と変更した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

#### [実施例5]

実施例1に記載の上塗り塗工液のみを原紙に16g/m<sup>2</sup>シングル塗工した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

#### [実施例6]

実施例1において、塗工紙乾燥後に金属ロール表面温度100℃、通紙速度700m/分、線圧140kN/m、カレンダーニップ数2ニップの条件で高温ソフトニップカレ

ンダー処理を行ったこと以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

[実施例7]

実施例1において、原紙として坪量 $120\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙の代わりに、坪量 $328\text{g}/\text{m}^2$ の白板紙を用いた以外は、実施例1と同様な方法で板紙塗工紙を得た。

[実施例8]

実施例1において、上塗り塗工液の酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイダルシリカ8部、重質炭酸カルシウム60部、2級クレー35部の代わりに、酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイダルシリカ8部、微粒クレー(CADAM社、Amazon plus)75部、微粒重質炭酸カルシウム(ファイマテック社、FMT-97)20部とし、金属ロール表面温度 $160^\circ\text{C}$ 、通紙速度 $500\text{m}/\text{分}$ 、線圧 $220\text{kN}/\text{m}$ 、カレンダーニップ数6ニップの条件で高温ソフトニップカレンダー処理を行ったこと以外は、実施例1と同様な方法で印刷用塗工紙を得た。

[比較例1]

実施例1において、上塗り塗工液の酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイダルシリカ8部、重質炭酸カルシウム60部、2級クレー35部の代わりに、重質炭酸カルシウム65部、2級クレー35部と変更した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

[比較例2]

実施例1において、上塗り塗工液の酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイダルシリカ8部、重質炭酸カルシウム60部、2級クレー35部の代わりに、酸化チタン微粒子スラリー40部(固形分)、コロイダルシリカ64部、重質炭酸カルシウム40重量部、2級クレー20重量部と変更した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

[比較例3]

実施例1に記載の上塗り塗工液のみを原紙に $3\text{g}/\text{m}^2$ シングル塗工した以外は、実施例1と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

[比較例4]

実施例1において、上塗り塗工液の酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイ

ダルシリカ8部、重質炭酸カルシウム60部、2級クレー35部の代わりに、酸化チタン微粒子スラリー5部(固形分)、コロイダルシリカ8部、微粒クレー(CADAM社、Amazon plus)75部、微粒重質炭酸カルシウム(ファイマテック社、FMT-97)20部とし、金属ロール表面温度160℃、通紙速度500m/分、線圧、300kN/m、カレンダーニップ数8ニップの条件で高温ソフトニップカレンダー処理を行ったこと以外は、実施例1と同様な方法で印刷用塗工紙を得た。

[0024] 以上の結果を表1に示した。

[0025] [表1]

	PPS ラフネス	印刷 光沢度	印刷 面感	表面 強度	耐チョー キング性	光触媒 効果	退色性: 白色度低 下率(%)
実施例1	3.2	68	◎	◎	◎	◎	4.0
実施例2	3.5	60	○	◎	○	◎	1.2
実施例3	3.8	62	○	◎	○	○	4.4
実施例4	3.6	66	◎	△	○	○	4.3
実施例5	4.0	62	○	○	◎	◎	2.9
実施例6	1.8	77	◎	◎	◎	○	4.4
実施例7	3.4	67	◎	◎	◎	◎	4.0
実施例8	0.7	82	◎	◎	◎	○	4.0
比較例1	2.5	70	◎	◎	◎	×	9.0
比較例2	3.9	40	△	△	△	◎	0.9
比較例3	5.4	35	△	△	◎	○	5.7
比較例4	0.4	90	◎	○	◎	△	4.1

[0026] 実施例1～8により、印刷光沢度、印刷面感、表面強度などの印刷品質が良好であり、光が当たることによって有害物質を分解する作用をあわせ持ち、退色性を抑えた印刷用塗工紙を得ることができる。比較例1は、光触媒効果、退色性を抑える効果に劣る。比較例2は、印刷品質、耐チョーキング性に劣る。比較例3は、印刷品質に劣る。比較例4は、光触媒効果に劣る。

### 請求の範囲

- [1] 原紙上に顔料及び接着剤を含有する塗工層を設けてなる塗工紙において、塗工層中に二次粒子の平均粒子径が300nm～2000nmの酸化チタンを顔料100重量部当たり1～30重量部含有し、塗工紙のPPSラフネスが0.5～5.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする印刷用塗工紙。
- [2] 塗工層に顔料100重量部に対して5～30重量部の有機接着剤を含有し、その有機接着剤として共重合体ラテックスを50重量%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の印刷用塗工紙。
- [3] 前記共重合体ラテックスのガラス転移温度が $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項2に記載の印刷用塗工紙。
- [4] 酸化チタンをシリカゾルまたはアルミナゾルで予め2:1～1:2の配合比率で混合処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の印刷用塗工紙。
- [5] 前記酸化チタンの一次粒子径が5～100nmであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の印刷用塗工紙。
- [6] 二次粒子の平均粒子径が300nm～2000nmの酸化チタンを顔料100重量部当たり1～30重量部含有する塗工層を最外層の塗工層とし、その隣接した内側層に1層以上の塗工層を設けることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の印刷用塗工紙。
- [7] 前記塗工紙が線圧250kN/m以下でカレンダー処理あるいはカレンダー処理されていないことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の印刷用塗工紙。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/324934

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H19/38 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H11/00-27/42 (2006.01) i, D21J1/00-7/00 (2006.01) i

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-129595 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims & DE 69917980 T2	1-7
A	JP 2004-300594 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 28 October, 2004 (28.10.04), Par. No. [0016]; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-054288 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March, 2007 (13.03.07)

Date of mailing of the international search report

27 March, 2007 (27.03.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/324934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-100110 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 11-342189 A (Lintec Corp.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2002-178459 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 6-166991 A (Honshu Seishi Kabushiki Kaisha), 14 June, 1994 (14.06.94), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 8-015816 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 January, 1996 (19.01.96), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2004-124290 A (Oji Paper Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims (Family: none)	1-7



## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D21H19/38(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D21H11/00-27/42(2006.01)i, D21J1/00-7/00(2006.01)i

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-129595 A（日本製紙株式会社） 2000.05.09, 特許請求の範囲 & DE 69917980 T2	1-7
A	JP 2004-300594 A（日本製紙株式会社） 2004.10.28, 【0016】、表1（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2000-054288 A（日本製紙株式会社） 2000.02.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 3 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩田 行剛

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

3 3 4 0

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

**PUB-NO:** WO2007069683A1  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** WO 2007069683 A1  
**TITLE:** COATED PRINTING PAPER  
**PUBN-DATE:** June 21, 2007

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
KOYAMOTO, HIROSHI	JP
OKAMOTO, MASASHI	JP
OKOMORI, KOJI	JP
OCHI, TAKASHI	JP

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
JUJO PAPER CO LTD	JP
KOYAMOTO HIROSHI	JP
OKAMOTO MASASHI	JP
OKOMORI KOJI	JP
OCHI TAKASHI	JP

**APPL-NO:** JP2006324934

**APPL-DATE:** December 14, 2006

**PRIORITY-DATA:** JP2005360765A (December 14, 2005) , JP2006119903A (April 24, 2006) , JP2006243453A (September 7, 2006)

**ABSTRACT:**

CHG DATE=20070629 STATUS=O>Disclosed is a coated printing paper which provides a good printing quality, has an effect of degrading an harmful substance by exposure to light and is reduced in color deterioration. The coated printing paper comprises a base paper and a coating layer comprising a pigment, an inorganic adhesive and an organic adhesive provided on the base paper, wherein titanium oxide whose secondary particles have an average particle diameter of 300 to 2000 nm is contained in the coating layer in an amount of 1 to 30 parts by weight relative to 100 parts by weight of the pigment, and the coated printing paper has a PPS roughness of 0.5 to 5.0  $\mu\text{m}$ .